(19) 日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出願公開番号

# 特開平11-181200

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

C08L 25/02

C08K 5/053

C08L 51/00

C08L 25/02

C08K 5/053 C08L 51/00

審査請求 未請求 請求項の数4 〇L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平9-350910

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

(22)出願日

平成9年(1997)12月19日

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 清水 雄一

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(72) 発明者 杉本 筧

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株

式会社四日市事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

## (54) [発明の名称] スチレン系樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 架橋形成性と架橋解離性が高く優れた熱可逆 架橋性を有し、耐熱性と溶融流動性に優れたスチレン系 樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記の(A)及び(B)成分

(A) 1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数 が2個以上のカルボン酸無水物変性スチレン系樹脂

(B) 第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数に対する(B)成分の水酸基数の比が0.10~5.00であるスチレン系樹脂組成物。

(I)

(II)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)および(B)成分

(A) 1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数 が2個以上のカルボン酸無水物変性スチレン系樹脂

(B)第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2 級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含 有化合物からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数\*

 $\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$ 

(式中、 $R^1$  および $R^2$  は、それぞれ独立して、炭素数  $1\sim 20$  の鎖状または環状アルキレン基を表し、a およびb は0 以上の整数を、c は1 以上の整数を表す。)

【請求項3】 (B)成分の水酸基含有化合物が、下記※

$$R^{s} \left\{ \begin{array}{c} (R^{4})d - \overset{H}{C} \\ \overset{\bullet}{O}H \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} H \\ (R^{5})e - \overset{H}{C} - R^{8} \\ \overset{\bullet}{O}H \end{array} \right.$$

(式中、R<sup>3</sup> およびR<sup>6</sup> は、それぞれ独立して、炭素数 1~20の鎖状または環状アルキル基、アルコキシ基、または芳香族基を表し、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> は、それぞれ独立して、炭素数1~20の鎖状または環状アルキレン基、カルボニル基、芳香族基、またはオキシ基を表し、dおよびeは0以上の整数を、fは1以上の整数を表 ★ (HO)g-R<sup>7</sup>-R<sup>8</sup>-R<sup>9</sup>-(OH)h

(式中、R<sup>7</sup> およびR<sup>9</sup> は、それぞれ独立して、炭素数 5~20の環状アルキレン基を表し、R<sup>9</sup> は、炭素数 1~20の鎖状または環状アルキレン基、カルボニル基、芳香族基、またはオキシ基を表し、g および h は l 以上

の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、低温下での架橋の形成と高温下での架橋の解離を繰り返し得る、いわゆる熱可逆架橋性のスチレン系樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリスチレン等のスチレン系樹脂は、成形性、機械的強度、透明性等に優れ、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により溶融状態で所望の形状に賦形されて各種分野で汎用されており、また、耐熱性を付与し高温時の機械的強度等を改良すべく、有機過酸化物の配合やそれと架橋助剤配合の併用、放射線の照射やそれと架橋助剤配合の併用、放射線の照射やそれと架橋助剤配合の併用、あるいはシラノール縮合反応の利用等により架橋処理を施した架橋体としても多用されている。一方、環境保護や省資源等の立場から、使用済の樹脂の再利用が益々要

\* に対する(B)成分の水酸基数の比が0.10~5.0 0であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

[請求項2] (B)成分の水酸基含有化合物が、下記の一般式(I)で表される化合物である請求項1に記載のスチレン系樹脂組成物。

[化1]

※の一般式(II)で表される化合物である請求項1 に記載の スチレン系樹脂組成物。

【化2】

·

【請求項4】 (B)成分の水酸基含有化合物が、下記の一般式(III) で表される化合物である請求項1 に記載のスチレン系樹脂組成物。

【化3】

★す。)

(III)

求される状況となっているが、この、架橋処理を施して 架橋体とされた樹脂は、もはや熱可塑性を有さず溶融成 形による再利用は不可能であって、この架橋体と熱可塑 性の両立が強く求められている。

【0003】とれに対して、低温下では架橋を形成し、 高温下ではその架橋を解離させ熱可塑性を有せしめる方 法としてのいくつかの従来技術に対して、特に架橋形成 反応速度と架橋解離反応速度が高く優れた熱可逆架橋性 を有するオレフィン系樹脂組成物として、特開平6-5 7062号公報、および同7-94029号公報には、 不飽和カルボン酸無水物変性オレフィン系樹脂と、分子 内に少なくとも2個の水酸基を有する多価アルコール化 合物、例えば、エチレングリコール等のグリコール類、 1. 4-ブタンジオール等のアルコール類、ソルビトー ル等の糖類、トリメチロールプロバン等のポリオキシア ルキレン化合物類、ジグリセリンモノステアレート等の ポリグリセリンアルキルエステル類、ソルビタンモノス テアレート等のソルビタンアルキルエステル類、水酸基 を複数個有するポリオレフィン系オリゴマー等の分子内 に複数個の水酸基を有する重合体等と、有機カルボン酸 の金属塩等の反応促進剤とからなるオレフィン系樹脂組 成物が開示されている。

2

3

【0004】との種の、カルボン酸無水物基と水酸基と の反応に基づく熱可逆架橋性組成物においては、本発明 者等の検討によると、基本的には、1分子のカルボン酸 無水物基と1分子の水酸基が反応してカルボン酸モノエ ステルを生成する反応と、生成したカルボン酸モノエス テル1分子と1分子の水酸基がさらに反応してカルボン 酸ジェステルを生成する反応の二つの反応が起こり、前 者のカルボン酸モノエステル生成反応は熱可逆性が良好 であるが、後者のカルボン酸ジェステル生成反応は熱可 逆性が不良であること、そして、さらに、前述の従来技 10 術においては、酸無水物基と有機カルボン酸金属塩との 金属塩生成反応も同時に起とっており確かに架橋形成反 応速度は優れるが、との金属塩生成反応は、髙温におい ては解離し易く、またこの反応が起とることによってエ ステル生成反応が減少するために全体として耐熱性のあ る架橋の程度が低下してしまい、結果として組成物の耐 熱性が劣ること、および、前述のカルボン酸ジエステル の生成によると考えられるが、耐熱性を上げると溶融流 動性が低下してしまうこと、等の問題があることが判明 した。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、前述の 従来技術に関する検討結果を踏まえ、有機カルボン酸の 金属塩を用いずに架橋形成反応速度と架橋解離反応速度 に優れた熱可逆架橋性スチレン系樹脂組成物を得るべく 鋭意検討した結果、本発明に到達したものであって、従 って、本発明は、架橋形成性と架橋解離性が高く優れた 熱可逆架橋性を有し、耐熱性と溶融流動性に優れたスチ レン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、不飽和カルボン酸無水物変性スチレン系樹脂に特定の水酸基含有化合物を配合することによって前述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、下記の(A)及び(B)成分

(A) 1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均結合数が2個以上のカルボン酸無水物変性スチレン系樹脂

(B)第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有する水酸基含有化合物からなり、(A)成分のカルボン酸無水物基数 40 に対する(B)成分の水酸基数の比が0.10~5.00であるスチレン系樹脂組成物を要旨とする。

#### [0007]

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分のカルボン酸無水物変性スチレン系樹脂としては、基本的には、スチレン系化合物とエチレン性不飽和カルボン酸無水物との共重合体と、スチレン系樹脂のエチレン性不飽和カルボン酸無水物によるグラフト体がある。

-エチルスチレン等のα位置換アルキルスチレン、(οー、m-、p-)メチルスチレン、(2,4-、2,5-、3,4-、3,5-)ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、ビニルナフタレン等の核置換アルキルスチレン、(ο-、m-、p-)グロモスチレン、(ο-、m-、p-)ブロモスチレン、(ο-、m-、p-)フルオロスチレン、ο-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、(ο-、m-、p-)クロロメチルスチレン等のハロゲン化アルキルスチレン等が挙げられる。

【0009】また、エチレン性不飽和カルボン酸無水物 としては、例えば、コハク酸2-オクテン-1-イル無 水物、コハク酸2-ドデセン-1-イル無水物、コハク 酸2-オクタデセン-1-イル無水物、マレイン酸無水 物、2,3-ジメチルマレイン酸無水物、ブロモマレイ ン酸無水物、ジクロロマレイン酸無水物、シトラコン酸 無水物、イタコン酸無水物、1-ブテン-3,4-ジカ ルボン酸無水物、1-シクロペンテン-1,2-ジカル ボン酸無水物、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸 無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水 物、exo - 3, 6 - エポキシ- 1, 2, 3, 6 - テトラ ヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジ カルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3 - ジカルボン酸無水物、endo- ビシクロ [2.2.2] オクトー5ーエンー2、3ージカルボン酸無水物、ビシ クロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6 - テトラカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0010】前者の共重合体としては、前記スチレン系 化合物と前記エチレン性不飽和カルボン酸無水物との二 元または多元共重合体の外、さらに、エチレン、プロピ レン、プテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オク テン-1等のα-オレフィン、ブタジエン、イソプレン 等のジェン化合物、環状オレフィン、環状ジェン等の環 状ビニル化合物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン 酸等のエチレン性不飽和カルボン酸化合物、酢酸ビニ ル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル 酸メチル、メタクリル酸エチル等のエチレン性不飽和エ ステル化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチルアクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド化 合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のその 他のエチレン性不飽和化合物等を共重合した三元以上の 多元共重合体であってもよい。また、これら共重合体の 結合様式は、ランダム、ブロック、例えば、ジブロック やトリブロック以上のマルチブロック等、また、直鎖状 ブロック、分岐状ブロック、放射状ブロック等、のいず れであってももよい。また、ジエン化合物を含む共重合 体においては、その水素添加物であってもよい。これら 共重合体の中では、スチレンと、エチレン性不飽和カル ボン酸無水物、特にはマレイン酸無水物、との二元また 公知の、塊状、溶液、懸濁等の重合法により製造すると とができる。

【0011】また、後者のグラフト体におけるスチレン 系樹脂としては、前記共重合体において挙げたスチレン 系化合物の単独または共重合体の外、前記共重合体において挙げた他の共重合可能な化合物との共重合体等が挙 げられ、また、エチレン性不飽和カルボン酸無水物としては、前記共重合体において挙げたと同様のものが挙げられる。これらグラフト体の中では、スチレン系樹脂に、エチレン性不飽和カルボン酸無水物、特にはマレイ 10ン酸無水物、をグラフトしたものが好ましく、これらのグラフト体は、従来公知の、溶融混練、溶液、懸濁等のグラフト化法により製造することができる。なお、グラフト化において、前記スチレン系化合物やエチレン性不飽和化合物等を共存させてもよい。

【0012】本発明における(A)成分の前記カルボン酸無水物変性スチレン系樹脂としての前記エチレン性不飽和カルボン酸無水物単位の含有量は、0.1重量%以上、特には0.5重量%以上であるのが好ましく、変性スチレン系樹脂の数平均分子量とこの含有量との乗数を20エチレン性不飽和カルボン酸無水物単位の分子量で除して求められる、変性スチレン系樹脂1分子当たりのカルボン酸無水物基としての平均結合数が、2個以上であることが必須である。ここで、この平均結合数が2個未満では、組成物としての架橋度が不十分となり、耐熱性に\*

$$\begin{array}{c|c}
 & H \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\
 & | \\$$

[0016](式中、 $R^1$  および $R^2$  は、それぞれ独立して、炭素数  $1\sim20$  の鎖状または環状アルキレン基を表し、a および b は 0 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

【0017】前記一般式(I) で表される化合物としては、具体的には、例えば、2,2,4,4ーテトラメチルー1、3ーシクロブタンジオール、1,2ーシクロペンタンジオール、1,3ーシクロペキサンジオール、1,3ーシクロペキサンジオール、1,4ーシクロオクタンジオール、1,5ーシクロオクタンジオール、1,3,5ーシクロペキサントリオール、イ※

$$R^{3} \left\{ \begin{array}{c} (R^{4})d - \overset{H}{C} \\ OH \end{array} \right\} \begin{array}{c} H \\ (R^{5})e - \overset{H}{C} - R^{8} \\ OH \end{array}$$

[0020](式中、R! およびR! は、それぞれ独立して、炭素数 $1\sim20$ の鎖状または環状アルキル基、アルコキシ基、または芳香族基を表し、R! およびR!

\* おいて本発明の目的を達成することができない。なお、本発明における(A)成分のカルボン酸無水物変性スチレン系樹脂としては、1分子当たりのカルボン酸無水物基としての前記平均結合数を満足する限り、変性スチレン系樹脂を未変性スチレン系樹脂で希釈したものであってもよい。

[0013] 本発明における(A)成分の前記カルボン酸無水物変性スチレン系樹脂のカルボン酸無水物基と結合して架橋を形成せしめる(B)成分の水酸基含有化合物としては、第1級炭素原子に結合した水酸基を有さず、第2級炭素原子に結合した水酸基を2個以上有するものであることが必須である。ここで、第2級炭素原子に結合した水酸基が2個未満の場合は、組成物としての架橋度が不十分となり、耐熱性において本発明の目的を達成することができず、また、第2級炭素原子に結合した水酸基が2個以上であっても、第1級炭素原子に結合した水酸基を有する場合は、組成物としての架橋の解離が不十分となり、溶融流動性において本発明の目的を達成することができない。

[0014] 本発明における(B) 成分としての前記水酸基含有化合物としては、具体的には、下記の一般式(I) で表される化合物が挙げられる。

[0015] [化4]

(1)

(II)

※ノシトール等が挙げられ、中で、1,2-シクロペンタンジオール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロオクタンジオール、1,5-シクロオクタンジオール、1,3,5-シクロヘキサントリオールが好ましい。

[0018]また、(B)成分としての前記水酸基含有 化合物として、下記の一般式(II)で表される化合物も挙 40 げられる。

[0019]

【化5】

がは、それぞれ独立して、炭素数1~20の鎖状または 環状アルキレン基、カルボニル基、芳香族基、またはオ 50 キシ基を表し、dおよびeは0以上の整数を、fは1以

## 上の整数を表す。)

【0021】前記一般式(II)で表される化合物として は、具体的には、例えば、2,3-ブタンジオール、

- 2.4-ペンタンジオール、2.5-ヘキサンジオー
- ル、1、1、1、5、5、5-ヘキサフルオロー2、
- 2, 4, 4-ペンタンテトロール等が挙げられ、中で、
- 2. 3-ブタンジオール、2. 4-ペンタンジオール、\*  $(HO)g - R^7 - R^8 - R^9 - (OH)h$

【0024】(式中、R' およびR' は、それぞれ独立 して、炭素数5~20の環状アルキレン基を表し、R° は、炭素数1~20の鎖状または環状アルキレン基、カ ルボニル基、芳香族基、またはオキシ基を表し、gおよ びhはl以上の整数を表す。)

[0025]前記一般式(III) で表される化合物として は、具体的には、例えば、4,4'-イソプロピリデン -ジシクロヘキサノール、α、α'-ビス(4-ヒドロ キシシクロヘキシル) -1, 4-ジイソプロビルベンゼ ン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ビス (4-ヒドロキシシクロヘキシル) -1,4-ジイソプロピルシクロヘキサン、4,4'-メチレンピス (シクロヘキサノール)、2,2'ーメチ 20 レンビス (4-メチルシクロヘキサノール) 等が挙げら れ、中で、4,4'-イソプロピリデン-ジシクロヘキ サノール、α、α'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキ シル) -1 4 -ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$   $\alpha$  -ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1,4-ジイ ソプロピルシクロヘキサンが好ましい。

【0026】本発明のスチレン系樹脂組成物における (A) 成分の前記カルボン酸無水物変性スチレン系樹脂 と(B)成分の前記水酸基含有化合物との組成比として は、(A)成分のカルボン酸無水物基数に対する(B) 成分の水酸基数の比が0.10~5.00となるように することが必要であり、0.20~2.00となるよう にすることが好ましい。ここで、カルボン酸無水物基数 に対する水酸基数の比が0.10未満では、組成物とし ての架橋度が不十分となり、耐熱性において満足できる ものとはならず、また、5.00超過では、架橋の解離 が不十分となり、溶融流動性において満足できるものと

[0027] 本発明のスチレン系樹脂組成物は、基本的 40 には前記(A)成分と(B)成分からなるが、本発明の 効果を損なわない範囲で、前記(A)、(B)成分以外 の成分を含有していてもよく、具体的には、例えば、通 常用いられる各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外 線吸収剤、造核剤、中和剤、滑剤、ブロッキング防止 剤、分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃剤、着色剤、 充填剤等を添加することができる。

はならず、いずれも場合も本発明の目的を達成すること

ができない。

【0028】本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記 (A) 成分と(B) 成分を必須成分とし、その他の任意 成分を加えて、各成分をヘンシェルミキサー、リボンブ 50

\* 2, 5-ヘキサンジオールが好ましい。

【0022】さらに、(B)成分としての前記水酸基含 有化合物として、下記の一般式(III) で表される化合物 も挙げられる。

[0023]

【化6】

#### (III)

レンダー、V型ブレンダー等により均一に混合した後、 一軸または多軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、 ニーダー、ブラベンダー等により溶融混練することによ り調製することができる。

【0029】以上による本発明のスチレン系樹脂組成物 は、熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、即 ち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、回転成 形等の各種成形法により溶融状態で所望の形状に賦形し て架橋成形体とすることができ、また、使用済成形体の 再利用時等においても、同様の成形法により溶融状態で 所望の形状に再度賦形して架橋成形体とすることができ

[0030]

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に 説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の 実施例に限定されるものではない。

#### 供試試料

### (A)成分

①スチレンーマレイン酸無水物共重合体(赤外線吸収ス ベクトルにより測定したマレイン酸無水物単位の含有量 15.0重量%、ゲルバーミエーションクロマトグラフ ィーにより測定した数平均分子量72,000、数平均 分子量とマレイン酸無水物単位の含有量の乗数をマレイ ン酸無水物単位の分子量で除して求めた変性スチレン系 樹脂1分子当たりのカルボン酸無水物基の平均個数11 0.1個、積水化成品社製、「ダイラーク332」); 「SMA-1」と略記。

【0031】②スチレン-マレイン酸無水物共重合体 (赤外線吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水 物単位の含有量8.6重量%、ゲルバーミエーションク ロマトグラフィーにより測定した数平均分子量80,0 00、数平均分子量とマレイン酸無水物単位の含有量の 乗数をマレイン酸無水物単位の分子量で除して求めた変 性スチレン系樹脂1分子当たりのカルボン酸無水物基の 平均個数70.2個、積水化成品社製、「ダイラーク2 32」);「SMA-2」と略記。

【0032】3スチレンーマレイン酸無水物共重合体 (赤外線吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水 物単位の含有量35.0重量%、ゲルバーミエーション クロマトグラフィーにより測定した数平均分子量1,6 00、数平均分子量とマレイン酸無水物単位の含有量の 乗数をマレイン酸無水物単位の分子量で除して求めた変

10

性スチレン系樹脂 1 分子当たりのカルボン酸無水物基の 平均個数 5 . 7 個、アルドリッチ社製、「No. : 4 4 . 2 3 8 - 0 」);「SMA - 3 」と略記。

【0033】 ②スチレン-マレイン酸無水物共重合体 (赤外線吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水 物単位の含有量25.0重量%、ゲルパーミエーション クロマトグラフィーにより測定した数平均分子量1.9 00、数平均分子量とマレイン酸無水物単位の含有量の 乗数をマレイン酸無水物単位の分子量で除して求めた変 性スチレン系樹脂1分子当たりのカルボン酸無水物基の 10 平均個数4.8個、アルドリッチ社製、「No.:4 4,240-2」);「SMA-4」と略記。

【0034】 ⑤マレイン酸無水物グラフトスチレンーブタジエンースチレントリブロック共重合体の水素添加物(赤外線吸収スペクトルにより測定したマレイン酸無水物単位の含有量2.0重量%、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量58,000、数平均分子量とマレイン酸無水物単位の含有量の乗数をマレイン酸無水物単位の分子量で除して求めた変性スチレン系樹脂1分子当たりのカルボン酸無水物基の20平均個数11.8個);「SMA-5」と略記。

【0035】<u>(B)成分</u>

- ①1,4-シクロヘキサンジオール;「1,4-CHDO」と略記。
- ②1, 3, 5 シクロヘキサントリオール;「1, 3, 5 CHTO」と略記。
- ③4, 4' イソプロピリデンジシクロヘキサノール; 「水添ビスフェノールA」と略記。
- Φα, α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロビルベンゼンの水添率60%の核水添物;「水添ビスフェノールP」と略記。
- **⑤**1, 10-デカンジオール;「1, 10-DDO」と 略記(比較例用)。

⑥ 1, 4-シクロヘキサンジメタノール;「1, 4-C HDM」と略記(比較例用)。

<u>他成分</u>

①フェノール系酸化防止剤(日本チバガイギー社製、 「イルガノックス1076」)

【0036】実施例1~11、比較例1~9 表1に示す(A)成分、(B)成分、およびその他成分 を、ブラベンダープラストミル(東洋精機社製)によ り、200℃、50rpmで10分間溶融混練し、スチ レン系樹脂組成物を調製した。得られた組成物につい て、以下の方法で、ストランドの外観、および加熱変形 率を評価し、結果を表1に示した。

【0037】ストランド外観

290℃に設定したメルトインデクサーにおいて、荷重 2.16kgを掛け4分45秒間保持した後、押し出 し、その後、1分15秒後の押し出しストランドの外観 を目視観察し、ストランドが略直線状であり表面に凹凸 がないものを○、ストランド自体が蛇行すると共に表面 に著しい凹凸が認められるものを×として評価した。

20 加熱変形率

JIS C3005 (加熱変形) に準拠し、200℃で ブレス成形した試験片につき、200℃、1 kgfの条件で測定した。

【0038】実施例12~13

表1に示す(A)成分、(B)成分、およびその他成分を、ヘンシェンミキサーにて混合した後、二軸押出機(日本製鋼所社製、「TEX30」)により、シリンダー温度220℃、スクリュー回転数250rpm、吐出量16kg/hで溶融混練し、スチレン系樹脂組成物を調製した。得られた組成物について、ストランドの外観、および加熱変形率を評価し、結果を表1に示した。[0039]

【表1】

17	

1 2 3 4 5 6 7 8 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9			- BK				楓		'	\$	•	
(電量形) 87.5 98.4 94.9 80.2 92.1 92.9 88.6 82.3 94.2 88 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		-	2	89	4	S	9	2	8	6	10	11
-1 -2 -3 -4 -5 (電量光) -CHDO ・5 - CHTO ・5 - CHTO ・7フェノールト 0 - DDO -CHDM ・一ル系酸化防止剤	スチレン系樹脂組成物											
1 - 2 88.6 82.3 84.2 88 1 - 2 8	-	2,2	7 86	6 7 6	80.2	92. 1	92.9					
1 - 3 - 4 - 4 - C H D O O O O O O O O O O O O O O O O O O				•		·						
1 - 6 - 6 - 6 - 6 - 7 - 6 - 7 - 7 - 7 - 7								88. 6	82. 3			
3 (銀書名) 2.5 1.6 5.1 9.8 7.9 11.4 17.7 5.8 1 10 - D D O O O O O O O O O O O O O O O O O			-							94. 2	86.7	0
3 - (超量%) 3 - 5 - C H T O 2 - C H T O 3 - 5 - C H T O 2 - C H T O 3 - 5 - C H T O 3 - 5 - C H T O 1 0 - D D O 4 - C H D M 4 - C H D M 4 - C H D M 6 重量的) 7 - ル系酸化防止剤 5 - 1 8	<u>د</u>				<u></u>	_						0.0
1-CHDO 2.5 1.6 5.1 9.8 7.9 11.4 17.7 5.8 1 2×フェノールA 5.1 9.8 7.9 7.1 11.4 17.7 5.8 1 10-DDO 4-CHDM (価値形)		-										•
3.5-CHTO 1.6 5.1 9.8 7.9 11.4 17.7 5.8 1 10-DDO 4-CHDM 4-CHDM 4-CHDM (価値部) 7.1 6.8 17.9 5.8 1 10-DDO 4-CHDM グール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール栄酸化防止剤 ガール・洗酸化防止剤 ガール・洗酸(防止剤 ガール・洗酸(水・砂・塩) 0.29 0.29 0.59 0.47 0.28 0.30 0.50 0.20 0.20 0.20 0.30 0.40 0.30 0.30 0.30 0.30 0.30 0.3	1, 4-CHDO	2.5				<u></u>					-	1. 2
ビスフェノールA ビスフェノールP 10-DDO 4-CHDM 4-CHDM (価値形) ノール米酸化防止剤 次/bbが酸無水物磁数 0.29 0.24 0.29 0.59 0.47 0.28 0.30 0.50 0.20 低子が成果 (%) 18.9 12.1 35.1 19.2 19.4 37.3 52.4 34.6 56.6 56.6 56.8	1		1.6									
ビスフェノールP       10 - DD D O         4 - C H D M       4 - C H D M         7 - ル系酸化防止剤       0.29       0.59       0.47       0.28       0.50       0.50       0.20         数 / 16 / 砂糖木物糖数       0.29       0.29       0.67       0.78       0.90       0.50       0.20         研       0.0	7 7			5.1	8.6	7.9		11.4	17.7	œ œ	13.3	
10-DDO 4-CHDM (種種形) ノール米酸化防止剤 数/bbf/酸無木物基数 0.29 0.24 0.29 0.59 0.47 0.28 0.30 0.50 0.20 耐用 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	スソ						7.1					
4 - C H D M (個量部) ノール発験化防止剤 放く1bは/酸無木物基数 0.29 0.24 0.29 0.59 0.47 0.28 0.30 0.50 0.20 一	_				_							
( <b>2018</b>	4 - CHDN											
/ Pb #/酸無水物基数 0.29 0.24 0.29 0.59 0.47 0.28 0.30 0.50 0.20 ド外観 (光) 18.9 12.1 35.1 19.2 19.4 37.3 52.4 34.6 56.6 3	ノール系酸(		:			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	6.9	
F外職	· 木醚基数 / 1647酸無木物基数			· ·	0.59	0.47	0. 28	0.30	0.50	0.20	0.50	0. 98
(9%)     18.9     12.1     35.1     18.2     18.4     37.3     52.4     34.6     56.6	祖成物物性									(	(	(
(%) 18.8 12.1 20.1 1.0c 1.2d   0.1.2		0 5	0 -	ہ ہ	ء ٥	0 9	0 ;	0 [	0 3	و اي	30.5	£5.5
	- ・ 旨整務 あんぱん (光)	В • 9 • 1	1.2.1	35. 1	2 .8 .	F .61	9.10	. a	2			

#EX

【表2】

[0040]

		끂			\$≱			歐		既	<b>整</b>
	-	2	က	4	S	9	7	80	6	12	13
スチレン系樹脂組成物 ・(A) 成分 (重量%) S M A - 1	7 96	7 86				_					91.6
S M A - 2 S M A - 3			98. 1	89.3	99.6		99. 5			94.2	
SMA-5 SMA-5 (a) 4-5			<del></del>			91.3		85. 4	98. 5		
1, 4 - CHDO			<del></del>		<b>9</b> . <b>4</b>	% 7-					
							0.5	14. 6		5.8	89 4
10-DDC	3.6	1.3	1.9	0.7	· ·				1.5		
・他成分(重量的)フェノール系数化防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3		0.3	0.3
· 水酸基数 / 10 % 7酸無木物萬数	0. 28	0.10	0.31	0.11	0.05	8. 20	0.02	7.11	0.97	0.58	0.50
<u>組成物物性</u> ・ストランド外観 ・加熱変形率 (%)	× 18.7	60.8	× 15.7	. 56. 1	0 98.7	× 10. 2	98.3	× &	× 8.	40.4	0.9
	_								İ		

## [0041]

【発明の効果】本発明は、架橋形成性と架橋解離性が高く優れた熱可逆架橋性を有し、耐熱性と溶融流動性に優れたスチレン系樹脂組成物を提供することができる。従って、本発明のスチレン系樹脂組成物は、熱可塑性樹脂

において通常用いられる成形法により溶融状態で所望の 形状に賦形して架橋成形体とすることができ、また、使 用済成形体の再利用時等においても、同様の成形法によ り溶融状態で所望の形状に再度賦形して架橋成形体とす ることができる。